بهینه‌سازی پیش عملیات سطحی ذرات نیترید بُر هگزاگونال برای پوشش‌دهی الکترولس نیکل- فسفر*

(یادداشت پژوهشی)

مسعود مشرفی‌فر[۱] امین حکیمی‌زاد[۲]

چکیده

ایجاد پوششی از نیکل بر روی سطح ذرات پودری نیترید بُر هگزاگونال می‌تواند مشکل عدم ترشوندگی آن‌ها در ساخت ماده‌ی مرکب را برطرف کند. در این پژوهش، با تغییر شرایط در مراحل آماده‌سازی یعنی اکسایش، حساس‌سازی و فعال‌سازی، تأثیر آن‌ها بر ایجاد رسوب نیکل بر روی سطح ذرات نیترید بُر بررسی شده است. مطالعات انجام شده با میکروسکپ الکترونی مجهز به EDS و X-Ray map نشان دادند که انجام عملیات آماده‌سازی بر روی ذرات BN نقش بسیار مهمی در نشاندن لایه‌ی نیکل بر روی آن‌ها دارد. چرخه‌ی آماده‌سازی شامل اکسایش در دمای ۲۰۰ ℃ به‌مدت یک ساعت، حساس‌سازی در محلولی شامل ۱۰g/Lit $SnCl_2$ و ۳۰ml/Lit HCl به‌مدت ۱۵ دقیقه و فعال‌سازی در یک محلول آبی شامل ۰/۲۵ g/Lit $PdCl_2$ و ۳۰ml/Lit HCl، بهترین شرایط را ایجاد کرد.

واژه‌های کلیدی: نیترید بُر هگزاگونال $BN_{(h)}$، الکترولس Ni-P، پیش عملیات .

Optimization of Preliminary Treatment on the Surface of Boron Nitride Particles for Ni-P Electroless Coating

M. Moshrefifar A. HakimiZad

Abstract

Applying a Ni-P electroless coat on the surface of BN(h) particles has a beneficial effect on their wettability in vortex technique during composite manufacturing. In this investigation, different preliminary treatments consisting of different combinations of surface oxidation, sensitization and activation have been investigated. The results obtained from scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) showed that the preliminary treatment has an important role in deposition of Ni-P on the surface of BN(h) powder. A preliminary treatment consisting of oxidation in 200 ºC for 1 hour, sensitization in 10g/l $SnCl_2$+30ml/l HCl solution for 15 minutes and then, activation in 0.25 g/l $PdCl_2$ +30ml/l HCl solution resulted in the best results.

Key Words Hexagonal Boron Nitride ($BN_{(h)}$), Ni-P Electroless, Pre-Treatment.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۰/٤/۲۰ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۱/۲/۳۰ به دفتر نشریه رسیده است.

۱- نویسنده‌ی مسئول: مربی، عضو هیأت علمی دانشکده‌ی مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان

مقدمه

خواص مناسب نیترید بور با ساختار هگزاگونال ($BN_{(h)}$) از قبیل ضریب دی‌الکتریک پایین، هدایت حرارتی عالی، استحکام و پایداری حرارتی مطلوب، مقاومت به خوردگی و اکسایش بالا و ساختار بلوری لایه‌ای، در زمینه‌های مختلف در صنعت به‌کار می‌رود [1,2]. در ساختار بلوری $BN_{(h)}$، پیوند بین مولکول‌ها درون هر لایه از نوع کووالانت و بین لایه‌ها تماماً از نوع واندروالس می‌باشد [3-6] . این ماده با قابلیت برش آسان، پایداری حرارتی و رنگ سفید، در سال‌های اخیر به‌عنوان ماده‌ی روان‌کار پاک جای‌گزین مناسبی برای گرافیت و MoS_2 شده است [7-9]. از دیگر کاربردهای $BN_{(h)}$ می‌توان به امکان استفاده از آن در مواد مرکب زمینه فلزی به‌عنوان فاز ثانویه (با استفاده از خواص روان‌کاری آن) اشاره کرد [10,11].

از مشکلات کاربرد صنعتی $BN_{(h)}$ در تولید مواد مرکب می‌توان به قابلیت ترشوندگی ضعیف آن توسط مذاب بسیاری از فلزات اشاره کرد. از بین روش‌های متعددی که امروزه برای رفع این مشکل به‌کار می‌رود، روش آب‌کاری الکترولس نیکل بر روی سطح $BN_{(h)}$ است [12-14]. فرایند پوشش‌دهی الکترولس روشی ساده، ارزان و کارآمد است، و امروزه برای پوشش‌دهی فلزی بر روی مواد غیرهادی، نیمه هادی‌ها و فلزات استفاده می‌شود. دلیل گستردگی استفاده از این روش، سازوکار تشکیل پوشش به‌وسیله‌ی احیای شیمیایی یا خودکاتالیزور یون‌های آبی بر روی سطح مورد نظر می‌باشد. این سازوکار مزیت‌هایی نظیر قابلیت کنترل ساده، تکرارپذیری فرایند، ایجاد لایه‌ی یکنواخت در تمامی سطوح و عدم وجود محدودیت در حجم سیستم دارد. بنابراین، از فرایند الکترولس می‌توان به‌عنوان یک روش مؤثر برای اصلاح سطح بهره برد [15-19]. در این پژوهش، از فرایند الکترولس برای ایجاد پوشش نیکل بر روی سطح ذرات سرامیکی $BN_{(h)}$ استفاده شده است. با توجه به اینکه ذرات سرامیکی سطح فعال کاتالیزوری ندارند، فرایند الکترولس بسته به نوع سطوح فلزی می‌تواند کاملاً متفاوت باشد. در این تحقیق، روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح بررسی شده‌اند.

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق، از ذرات $BN_{(h)}$ به قطر متوسط 1 µm متعلق به شرکت Zibo Shinezo از کشور چین استفاده شد. ابتدا سطح ذرات به‌منظور زدودن ناخالصی‌ها، با استون شسته و سپس تمیز و خشک شدند. در ادامه، از سه فرایند آماده‌سازی به‌شرح زیر برای بهبود شرایط رسوب‌دهی الکترولس Ni-P استفاده شد:

روش اول) پودر $BN_{(h)}$ تمیز شده با محلول هیدروکلریک شامل ۱۰%HF و ۱۰%HCl به‌مدت زمان ۵ دقیقه حکّاکی شد.

روش دوم) پودر حکّاکی شده به‌روش اول، در محلول آبی شامل ۱۰g/Lit $SnCl_2$ و ۳۰ml/Lit HCl به‌مدت ۱۵ دقیقه حساس‌سازی شد و پس از شستشو با آب، فرایند فعال‌سازی در یک محلول آبی شامل 0.25 g/Lit ترکیب $PdCl_2$ و ۳۰ml/Lit HCl انجام شد.

روش سوم) پودر $BN_{(h)}$ تمیز شده ابتدا در دمای ۲۰۰ °C به‌مدت یک ساعت در هوا اکسید شد، و پس از آن به‌وسیله‌ی محلول هیدروکلریک شامل ۱۰%HF و ۱۰%HCl به‌مدت زمان ۵ دقیقه حکّاکی شد. در مرحله‌ی بعد، پودر در محلول آبی شامل ۱۰/Lit $SnCl_2$ و ۳۰ml/Lit HCl به‌مدت ۱۵ دقیقه حساس‌سازی شد و پس از شستشو با آب، فرایند فعال‌سازی در یک محلول آبی شامل 0.25 g/Lit $PdCl_2$ و ۳۰ml/Lit HCl انجام شد.

پس از عملیات آماده‌سازی پودرها، از حمام الکترولس Ni-P بر پایه‌ی هیپوفسفیت سدیم (از نوع تجاری Scholter آلمان) برای پوشش‌دهی نیکل بر

روی ذرات $BN_{(h)}$ استفاده شد. غلظت ذرات پودر $BN_{(h)}$ در محلول به‌میزان ۱ g/Lit انتخاب شد، و از یک هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۷۵۰ rpm به‌منظور نگه‌داری ذرات به‌شکل سوسپانسیون استفاده شد. پس از عملیات آب‌کاری و فیلتر کردن محلول سوسپانسیون و سپس شستشوی کامل آن با آب مقطر، مجموعه در خشک‌کن با دمای ۹۰ °C به‌مدت یک ساعت خشک شد. برای مطالعه‌ی سطح پودرها، از میکروسکپ الکترونی مجهز به تحلیل‌گر EDS و X-Ray map استفاده شد.

نتایج و بحث

در شکل (۱)، تأثیر عملیات آماده‌سازی سطحی ذرات $BN_{(h)}$ بر کیفیت پوشش سطحی ایجاد شده با فرایند الکترولس نشان داده شده است. نتایج حاصل از بررسی ترکیب شیمیایی پوشش ایجاد شده در شرایط مختلف آماده‌سازی سطحی، در شکل (۲) ارائه شده‌اند.

همان‌گونه که در تصویرهای مختلف شکل (۱) دیده می‌شود، با انجام آماده‌سازی شماره‌ی (۲) (ابتدا حکّاکی، سپس حساس‌سازی و در نهایت، عملیات فعال‌سازی) ذرات فلزی نیکل تا حدودی بر روی سطح رسوبات تشکیل شده‌اند، و این با نتایج حاصل از EDS نمونه‌ها (۲- ب) در تطابق کامل است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که بدون عملیات آماده‌سازی و به‌دلیل عدم وجود هدایت الکتریکی، لایه‌ی نیکل بر روی سطوح پودر رسوب نمی‌کند. این در حالی است که انجام عملیات حساس‌سازی و فعال‌سازی تأثیر مهمی بر روی آب‌کاری الکترولس نیکل دارد. واکنش‌های پوشش‌دهی به ترتیب زیر انجام می‌شوند. عملیات حساس‌سازی با $SnCl_2$، Sn^{2+} را بر روی سطح می‌نشاند. نشستن Sn^{2+} بر روی سطح و واکنش آن با Pd^{2+} در محلول $PdCl_2$ در مرحله‌ی فعال‌سازی باعث تغییر ظرفیت Sn^{2+} به Sn^{4+} و آزاد شدن Pd به‌صورت اتمی و آزاد بر روی سطح می‌شود. Pd° همانند Ni یک کاتالیزور قوی برای شروع واکنش پوشش‌دهی و جوانه‌زنی ذرات Ni-P بر روی سطح است.

$$Sn^{2+} + Pd^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + Pd^{o} \quad (۱)$$

$$H_2PO_2^{-} + H_2O \rightarrow H_2PO_3^{-} + 2H \quad (۲)$$

$$Ni^{2-} + 2H \rightarrow Ni^{o} + 2H^{+} \quad (۳)$$

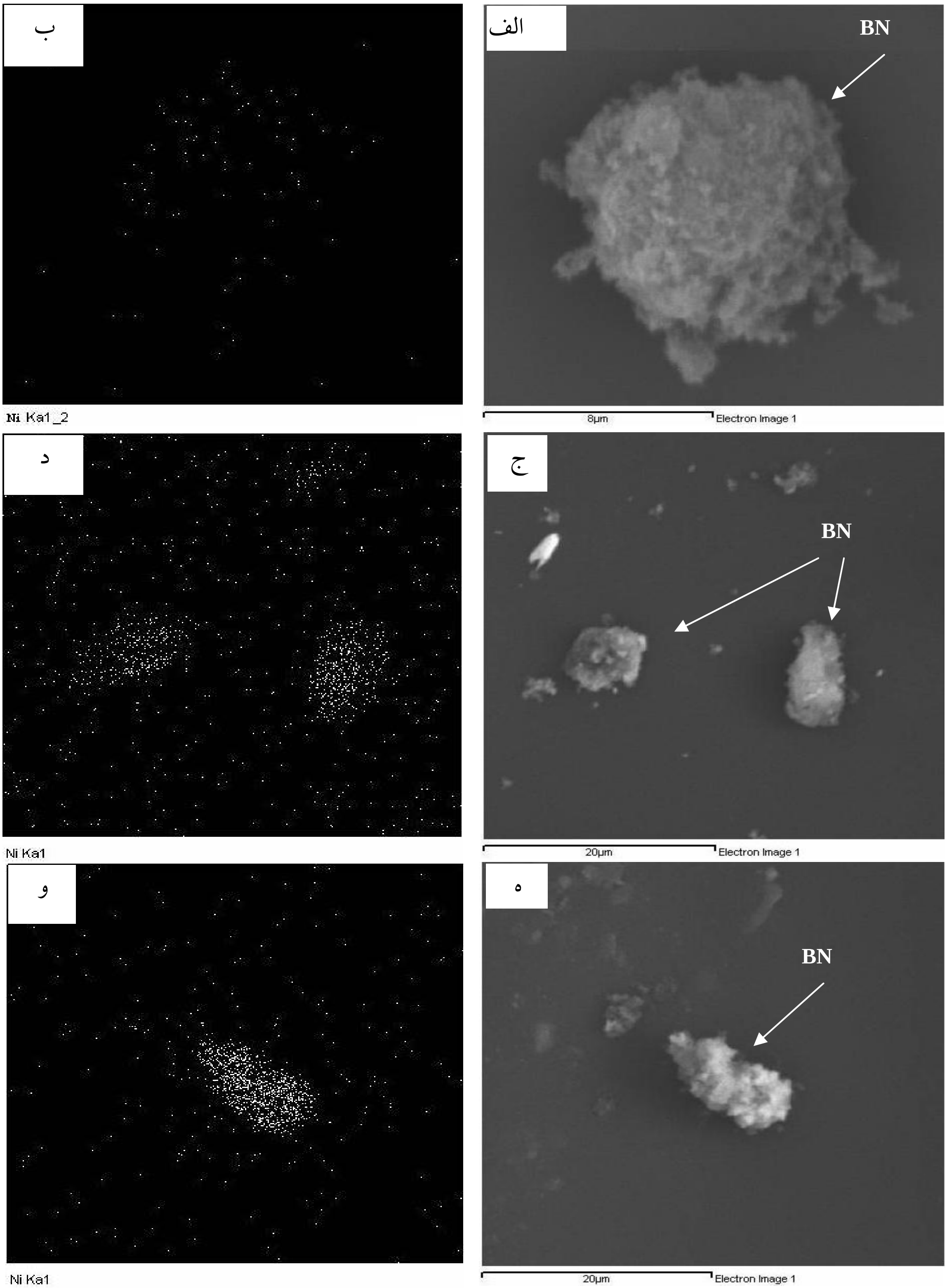
$$H_2PO_2^{-} + H_2O \rightarrow H_2PO_3^{-} + H_2 \uparrow \quad (۴)$$

$$H_2PO_2^{-} + H \rightarrow P^{\circ} + OH^{-} + H_2O \quad (۵)$$

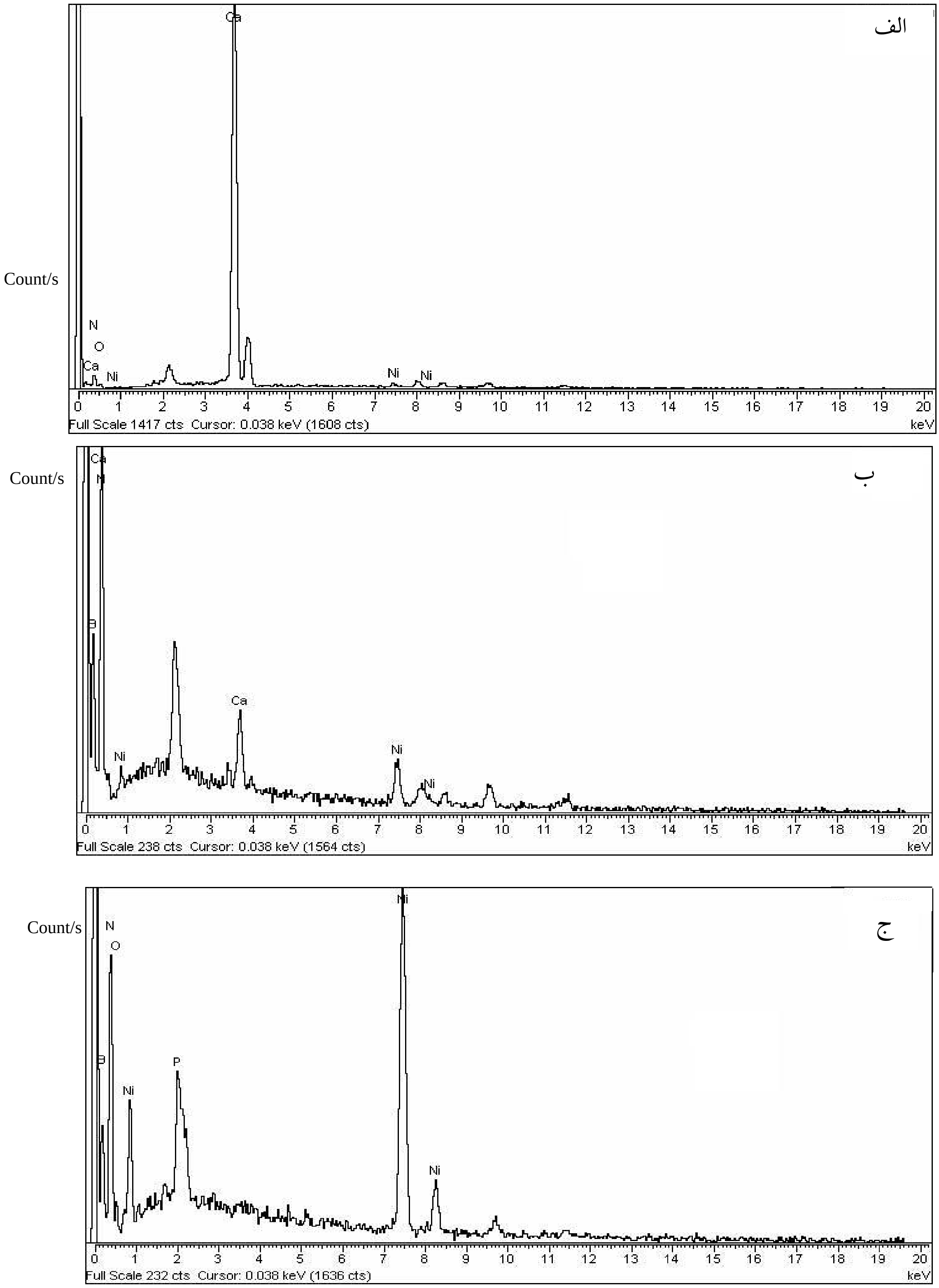
در حقیقت با کاهش pH یا افزایش غلظت H^{+}، واکنش (۳) مطابق با اصل لوشاتلیه به‌سمت چپ و واکنش (۵) به‌سمت راست میل می‌کند، و این به معنی کاهش میزان نیکل و افزایش میزان فسفر در پوشش و تبدیل پوشش از حالت بلوری به بی‌شکل است.

باید توجه داشت که حضور Pd° و Ni در محلول می‌تواند منجر به جوانه‌زنی خودبه‌خودی در محلول و افزایش خاکه‌ی Ni-P شود (Ni-P fines). البته با شستشوی بیش‌تر با آب می‌توان این مشکل را برطرف کرد.

همان‌گونه که از مقایسه‌ی تصویرهای (۱- ت) و (۱- و) معلوم می‌شود، با انجام فرایند آماده‌سازی شماره‌ی ۳ (ابتدا اکسید کردن. سپس حکّاکی و حساس‌سازی و در نهایت، فعال‌سازی) رسوب نیکل بیش‌تری بر سطح ذرات $BN_{(h)}$ تشکیل شده است، که این نشان از کارآمدی بیش‌تر فرایند این روش آماده‌سازی است. به‌طور مشابه، شدیدتر بودن پیک مربوط به عنصر نیکل در طیف EDS از ذرات $BN_{(h)}$ حاصل از فرایند آماده‌سازی شماره‌ی ۳ شکل (۲- ج) نسبت به همان پیک در طیف EDS از ذرات $BN_{(h)}$ حاصل از فرایند آماده‌سازی شماره‌ی ۲ (شکل ۲- ب)، بر مقدار بیش‌تر نیکل در سطح رسوبات آماده‌سازی شده توسط فریند شماره‌ی ۳ دلالت دارد.



شکل ۱ تصویرهای SEM و نقشه‌ی X-Ray از ذرات $BN_{(h)}$ آب‌کاری الکتروس شده بعد از عملیات آماده سازی مختلف: الف و ب): پس از آماده‌سازی توسط فرایند شماره‌ی ۱، پ و ت): پس از آماده‌سازی با فرایند شماره‌ی ۲، ه. و): پس از آماده‌سازی با فرایند شماره‌ی ۳



شکل ۲ طیف EDS از ذرات $BN_{(h)}$ آب‌کاری الکتروس شده پس از عملیات مختلف آماده‌سازی، الف) پس از آماده‌سازی با فرایند شماره‌ی ۱، ب) پس از آماده‌سازی با فرایند شماره‌ی ۲، و ج) پس از آماده‌سازی با فرایند شماره‌ی ۳

کارآمدتر بودن فرایند آماده‌سازی ۳ نسبت به فرایندهای دیگر را می‌توان بـه حضـور اکسـید بـور در مرحلـه‌ی اکسایش آن نسبت داد. به‌عبارت کامل‌تر، حین مرحله‌ی اکسایش، B_2O_3 در بعضی از نقاط بر روی سطح ذرات $BN_{(h)}$ شکل می‌گیرد که مـی‌توانـد بـا HF موجـود در محلول هیدروفیلیک به‌شکل زیر واکنش دهد:

$$B_2O_3 + HF \rightarrow BF_3 + H_2O \quad (٦)$$

BF_3 تولید شده که بر روی سطح ذرات BN قرار گرفته است، به‌سرعت جذب شده و احیـای یـون‌هـای قلع بر روی سطح ذرات حین مرحله‌ی حسـاس‌سـازی را تسریع کرده و مراکز جوانه‌زنی پالادیم آزاد بـر روی سطح نیترید بور هگزاگونال را به‌طور قابل ملاحظـه‌ای افزایش می‌دهد. افزون بر این، یون‌های قلع مـی‌تواننـد به‌تنهایی با یون‌های نیکل موجود در محلول مطـابق بـا واکنش زیر ترکیب شده و باعث توزیع ذرات نیکل بـر روی سطح ذرات BN شوند. این ذرات نقـش جوانـه‌زا را برای رسوبات بعدی در فرایند آب‌کاری نیکل بـازی می‌کنند.

$$Sn^{2+} + Ni^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + Ni \quad (۷)$$

لازم به ذکر است که پوشش‌دهی الکتـرولس نیکل- فسفر یک واکنش خودکاتالیزور اکسایش- احیـا است که می‌تواند با واکنش (۸) بیان شود:

$$Ni^{2+} + H_2PO_2^- + OH^- \rightarrow H_2PO_3^{2-} + 2H_2O + Ni \quad (۸)$$

مشاهدات ظاهری نمونه‌ها نشان دادند که افزایش میزان نیکل بر روی سطح ذرات $BN_{(h)}$ باعـث تیـره‌تـر شـدن ذرات حاصـل مـی‌شـود. حـرارت‌دهـی قبـل از حکّاکی می‌تواند گازهای جـذب شـده بـر روی سـطح ذرات را حذف کرده و با ایجاد یک سطح فعـال تمیـز، به ایجاد پوششی مناسب کمک کند. بررسی‌های انجـام شده توسط محققان دیگر در مورد ایجاد رسوب فلـزی بـــر روی ذرات SiC، [13,20]، Al_2O_3، [21]، نـــانو لوله‌های کربنی، [22]، و گرافیت، [23]، نشـان‌دهنـده‌ی ترشوندگی بهتر ایـن رسـوبات سـرامیکی بـه‌وسـیله‌ی مذاب فلزات در فرایند تولید ماده‌ی مرکـب مـی‌باشـد. لازم به ذکر است که نتایج تحقیق پیرامون تأثیر رسوب فلـزی ایجـاد شـده بـر روی سـطح ذرات $BN_{(h)}$ در ترشوندگی و توزیـع یکنواخـت آن‌هـا در مـذاب فلـز آلومینیم، در مقاله‌ای دیگر ارائه شده‌اند.

نتیجه‌گیری

در این تحقیـق، آمـاده‌سـازی سـطحی ذرات $BN_{(h)}$ بـا فرایند الکترولس، و کیفیت سطحی پوشش ایجاد شـده پس از عملیات مختلف آمـاده‌سـازی سـطحی ارزیـابی شد. مهم‌ترین نتیجه‌گیری‌های حاصل از این پژوهش را می‌توان به شرح زیر خلاصه کرد:

۱- ایجاد رسـوب فلـزی نیکـل بـر روی ذرات $BN_{(h)}$ بدون انجام عملیات سطحی ناکارآمد است.

۲- حضور اجزای Pb و Sn آزاد بر روی سطح حاصـل از فرایند آماده‌سازی، تأثیر زیادی در بهبود رسوب‌دهی سطحی ذرات $BN_{(h)}$ دارد.

۳- حضور اجزای دارای بُر، بـه‌دلیـل تسـریع سـینتیک واکنش احیای قلع، موجب ایجاد لایه‌ی سطحی غنی‌تـر از نیکل بر روی سطح ذرات $BN_{(h)}$ می‌شود.

٤- سیکل عملیات آماده‌سازی بهینه شامل اکسـایش در دمـای ۲۰۰ °C بـه‌مـدت یـک سـاعت، عملیـات حسـاس‌سازی در محلـولی شـامل ۱۰g/Lit $SnCl_2$ و ۳۰ml/Lit HCl به‌مدت ۱۵ دقیقه، شستشو، و عملیـات فعال‌سازی در محلول آبی شـامل ۰/۲۵ g/Lit $PdCl_2$ و ۳۰ml/Lit HCl بوده است.

مراجع

1. R. T. Paine, C. K. Narula, " Synthetic routes to boron nitride", Chemical Reviews , Vol.90, pp. 73 – 91, (1990).

2. A. Nechepurenko, S. Samuni, "Oxidation Protection of Graphite by BN Coatings", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 154, Issue 1, pp. 162-164, (2000).

3. R.F. Deacon, J.F. Goodman, "Lubrication by lamellar solids", Proceedings of the Royal Society London A, Vol. 23, pp.464–482, (1958).

4. G.W. Rowe, "Some observation on the frictional behaviour of boron nitride and of graphite", Wear, Vol.3, pp.274–285, (1960).

5. E.R. Braithwaite, "Solid Lubricants and Surfaces", Pergamon, pp. 199–201, (1964).

6. A.J. Haltner, "Sliding behavior of some layer lattice compounds in ultrahigh vacuum", ASLE Transaction, Vol. 9, pp.136–148, (1966).

7. A.R. Globus, "A new high-temperature lubricant for hot rolling", Iron and Steel Engineer, pp.93–94, (1970).

8. Y. Goto, S. Wakasugi, T. Kozai, "Test for investigating the lubricationproperties of solid lubricants in cold metal forming", *Journal of Mechanical Working Technology*, Vol. 6, pp.51–62, (1982).

9. Y.J. Hwu, C. T. Hsu, F. Wang, "Measurement of friction and the flow stress of steels at room and elevated temperatures by ring-compression tests", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 37, pp.319–335, (1996).

10. K.B. Lee, H.S. Sim, S.W. Heo, H.R. Yoo, S.Y. Cho, H. Kwon, "Tensile properties and microstructures of Al composite reinforced with BN particles", Composite:part A, Vol.33, pp.709-715, (2002).

11. Hahn. C, "New boron nitride hard coatings open up attractive prospects in non-ferrous metallurgy", Giesserei, pp.9, (2003).

12. M.L. Ted Guo, Chi.-Y.A. Tsao, "Tribplogical behavior of aluminum/SiC/Nickel-coated graphite hybride composites", materials science and engineering, Vol.A333, pp.134-145, (2002).

13. F. Kretza, Z. Ga´csia, J. Kova´csb, T. Pieczonkac, "The electroless deposition of nickel on SiC particles for aluminum matrix composites", Surface and Coatings Technology, Vol.180 –181, pp.575–579, (2004).

14. S.W. Ip, R. Sridhar, J.M. Toguri, T.F. Stephenson, A.E.M. Warner, "Wettability of nickel coated graphite by aluminum", *Materials Science and Engineering*, Vol.A244, pp.31–38, (1998).

15. L.M. Abrantes, J.P. Correia, "On the mechanism of electroless Ni-P plating", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 141, pp.2356-2360, (1994)

16. H. Ashassi-Sorkhabi, S.H. Rafizadeh, " Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni–P alloy deposits", Surface Coating and Technology, Vol.176, pp.318–326, (2004).
17. G.O. Mallory, J.B. Hadju, "Electroless Plating: Fundamentals and Applications", AESF, Orlando, (1991).
18. D.T. Gawne, U. Ma, "Friction and wear of chromium and nickel coatings", Wear, Vol.129, pp.123-142, (1989).
19. L.-G. Yu, X.-S. Zhang, " Study of the friction and wear behaviour of electroless Ni-P coating", Thin Solid Films, Vol.229, pp.76–82, (1993).
20. Y. Chen, M. Cao, Q. Xu, J. Zhu, " Electroless nickel plating on silicon carbide nanoparticles", Surface. Coating and Technology, Vol.172, 90–94, (2003).
21. Y.-J. Lin, B.-F. Jiang, " Sintering and phase evolution of electroless-nickel-coated alumina powder", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.81, pp.2481-2484, (1998).
22. F.Z. Kong, X.B. Zhang,W.Q. Xiong, F.Liu, W.Z. Huang, Y.L. Sun, J.P. Tu, x.w. Chen, " Continuous Ni-layer on multiwall carbon nanotubes by an electroless plating method", Surface Coating and Technology, Vol.155, pp.33-36, (2002).
23. Qu. Zhan-Min, "Study on the process of electroless nickel plating for graphite powder", Electroplating and finishing, Vol.24, pp.21-23, (2005).